

PAT-NO: JP409328679A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09328679 A

TITLE: ELECTRON INJECTING MATERIAL FOR ORGANIC  
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
ELEMENT USING THE SAME

PUBN-DATE: December 22, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
ENOKIDA, TOSHIO  
OKUTSU, SATOSHI  
TAMANO, MICHIKO  
ONIKUBO, SHIYUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME COUNTRY  
TOYO INK MFG CO LTD N/A

APPL-NO: JP08146884

APPL-DATE: June 10, 1996

INT-CL (IPC): C09K011/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electron injecting material, comprising a specific compound, excellent electron transport ability, excellent in injection efficiency from a cathode, having a higher luminous efficiency and a higher luminance than those of a conventional one and capable of producing a long-lived organic electroluminescent element.

SOLUTION: This electron injecting material for an organic electroluminescent element comprises a compound of the formula [X is O, S, NH or CH<SB>2</SB>; R<SP>1</SP> to R<SP>8</SP> are each H, a halogen, a (substituted)alkoxy, a (substituted)amino or a (substituted)alkyl; M is a bi- or a trivalent metal; (n) is 2 or 3], e.g. a bis[2-(2- hydroxyphenyl)benzoxazole]zinc complex. Furthermore, the exemplified compound is obtained by reacting 2-(2-hydroxyphenyl)benzoxazole with anhydrous zinc acetate in ethanol.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328679

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 9 K 11/06

識別記号 庁内整理番号

F I  
C 0 9 K 11/06

技術表示箇所

Z

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平8-146884

(22) 出願日 平成8年(1996)6月10日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 奥津 聡

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

(72) 発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

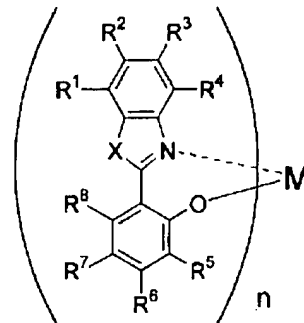
(57) 【要約】

【課題】 電子輸送性が優れ、陰極からの注入効率が良好な電子注入材料により、高輝度・高発光効率、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供することを課題とする。

【解決手段】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料。一対の電極間に、発光層および電子注入層を含む複数層の有機化合物薄膜よりなる層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記電子注入層が一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

【化1】



〔式中、Xは、-O-、-S-、-NH-、-CH<sub>2</sub>-を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基を表す。Mは、二価または三価の金属原子を表し、nは2または3を表す。〕

1

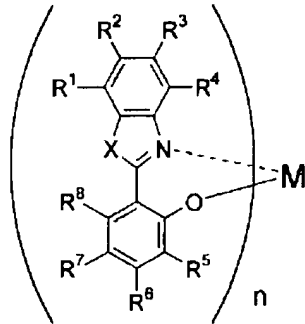
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料。

一般式〔1〕

〔化1〕



〔式中、Xは、-O-、-S-、-NH-、-CH<sub>2</sub>- を表す。R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロ＊

＊ゲン原子、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基を表す。Mは、二価または三価の金属原子を表し、nは2または3を表す。]

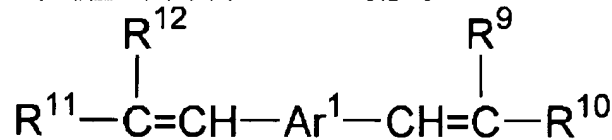
【請求項2】 一对の電極間に、発光層および電子注入層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記電子注入層が、請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 発光層が金属錯体化合物を含有する層である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】 発光層が下記一般式〔2〕で示される化合物を含有する層である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

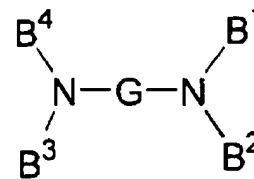
一般式〔2〕

〔化2〕



〔式中、Ar<sup>1</sup>は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアリーレン基である。R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有してもよいアリーレン基を表す。]

※〔化4〕

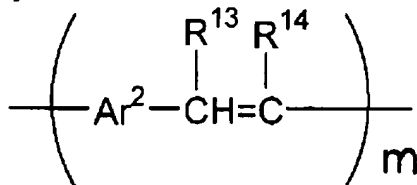


〔式中、B<sup>1</sup>～B<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。Gは、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。]

【請求項5】 発光層が下記一般式〔3〕で示される化合物を含有する層である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔3〕

〔化3〕



〔式中、Ar<sup>1</sup>は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアリーレン基である。R<sup>13</sup>～R<sup>14</sup>は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有してもよいアリーレン基を表す。mは、2～10000の整数を表す。]

【請求項6】 発光層が下記一般式〔4〕で示される化合物を含有する層である請求項2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔4〕

※50 位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光とし

て放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン化合物を正孔注入層として積層させて高輝度の緑色発光を得ており、6〜7Vの直流電圧下において輝度は数100 (cd/m<sup>2</sup>)、最大発光効率は1.5 (lm/W)であり、実用領域に近い性能を達成している。

【0004】有機EL素子の有機層の正孔注入材料は、陽極からの正孔注入効率が良く、注入された正孔を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、イオン化ポテンシャルが小さく、正孔移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。電子注入材料としては、陰極からの電子注入効率が良く、注入された電子を効率よく発光層の方向に輸送できる材料であることが好ましい。そのためには、電子親和力が大きく、電子移動度が大きく、安定性に優れていることが要求される。

【0005】現在までに提案された正孔注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（米国特許第3,189,447号）、オキサゾール誘導体（米国特許第3,257,203号）、ヒドラゾン誘導体（米国特許第3,717,462号、特開昭54-59,143号、米国特許第4,150,978号）、トリアリールピラゾリン誘導体（米国特許第3,820,989号、特開昭51-93,224号、特開昭55-108,667号）、アリールアミン誘導体（米国特許第3,180,730号、米国特許第4,232,103号、特開昭55-144,250号、特開昭56-119,132号）、スチルベン誘導体（特開昭58-190,953号、特開昭59-195,658号）等がある。

【0006】また、電子注入材料としては、オキサジアゾール誘導体（特開平2-216791号）、ペリノン誘導体（特開平2-289676号）、ペリレン誘導体（特開平2-189890号、特開平3-791号）、キナクリドン誘導体（特開平6-330031号）等があるが、この電子注入材料使用した有機EL素子の陰極から有機層への電子注入特性は充分ではなかった。

【0007】現在までの有機EL素子は、構成を改善することにより発光効率は改良されているが、未だ充分な素子寿命は有していない。特に、陰極金属と有機層界面の接触による注入効率が低く、電極に接触した有機層の耐熱性等も大きな問題になっている。そのため、より高い発光効率であり、長寿命の有機EL素子の開発のために、電子注入材料の開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、優れた電子の注入能力および輸送能力を有し、耐久性のある電子注入材料を提供することであり、さらに該電子注入材料を使用した高輝度、長寿命の有機EL素子を提供することを目的とする。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される少なくとも一種の電子注入材料を使用した有機EL素子が、電子注入能力が大きく、繰り返し使用時の寿命安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

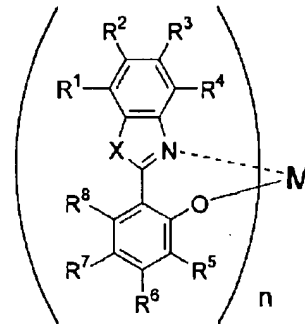
【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料である。

一般式〔1〕

【0010】

〔化5〕



【0011】〔式中、Xは、-O-、-S-、-NH-、-CH<sub>2</sub>-を表す。R<sup>1</sup>〜R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基を表す。Mは、二価または三価の金属原子を表し、nは2または3を表す。〕

【0012】更に本発明は、一対の電極間に、発光層および電子注入層を含む有機化合物薄膜層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、上記電子注入層が、上記有機エレクトロルミネッセンス素子用電子注入材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0013】更に本発明は、発光層が金属錯体化合物を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0014】更に本発明は、発光層が下記一般式〔2〕で示される化合物を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

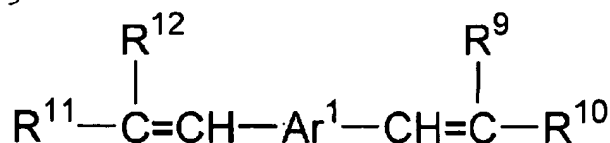
一般式〔2〕

【0015】

〔化6〕

5

6



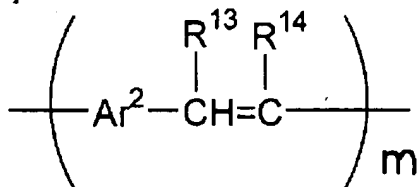
【0016】[式中、 $\text{Ar}^1$  は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアリーレン基である。 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基を表す。]

【0017】更に本発明は、発光層が下記一般式[3]で示される化合物を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式[3]

【0018】

【化7】



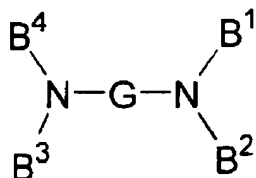
【0019】[式中、 $\text{Ar}^2$  は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアリーレン基である。 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{14}$ は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を有しても良いアリール基を表す。 $m$ は、2～10000の整数を表す。]

【0020】更に本発明は、発光層が下記一般式[4]で示される化合物を含有する層である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式[4]

【0021】

【化8】



【0022】[式中、 $\text{B}^1 \sim \text{B}^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。 $\text{G}$ は、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。]

【0023】更に本発明は、正孔注入層を設ける上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の一般式[1]で示される化合物の $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハ\*50

\*ロゲン原子、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアミノ基、置換もしくは未置換のアルキル基を表す。ハロゲン原子の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素がある。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等がある。アミノ基の具体例としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジトリルアミノ基、 $N$ -ナフチル-1-フェニルアミノ基等がある。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基等がある。

【0025】上記記載の基に付加しても良い置換基の具体例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロピル基、2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル基、2-メトキシエチル基等の置換もしくは未置換のアルキル基、メトキシ基、 $n$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-(パーフルオロエチル)ヘキシルオキシ基等の置換もしくは未置換のアルコキシ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、イミド基等がある。

【0026】また、一般式[1]において、 $M$ として好ましい金属原子は、ベリリウム、亜鉛、カドミウム、マ

グネシウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、鉄、銅、ストロンチウム、スカンジウム、アルミニウム、ガリウムもしくはインジウムを示すが、これらに限られるものではない。nは金属原子の価数により異なり、二価金属の場合2、三価金属の場合3である。

【0027】以下に、本発明の有機EL素子の電子注入\*

\*層に使用される一般式[1]の化合物の代表例を具体的に例示するが、本発明は以下の代表例に限定されるものではない。

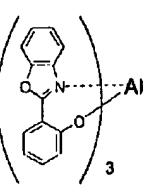
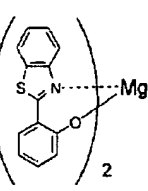
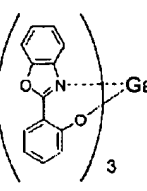
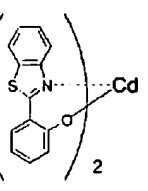
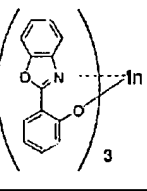
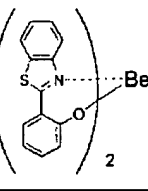
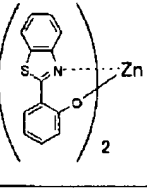
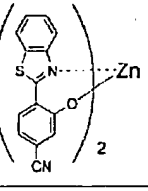
【0028】

【表1】

No.	化学構造	No.	化学構造
1		5	
2		6	
3		7	
4		8	

【0029】

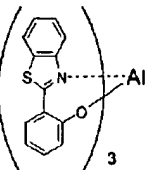
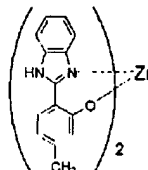
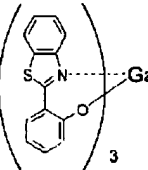
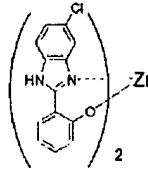
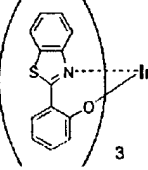
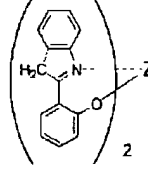
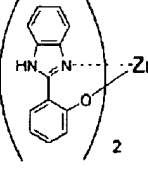
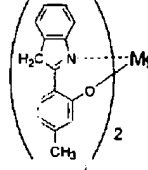
9

No.	化学構造	No.	化学構造
9		13	
10		14	
11		15	
12		16	

【0030】

1 1

1 2

No.	化学構造	No.	化学構造
1 7		2 1	
1 8		2 2	
1 9		2 3	
2 0		2 4	

【0031】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、同一層内で単独で用いても混合して用いても良い。また、必要があれば他の正孔もしくは電子注入性化合物と混合して使用してもさしつかえない。本発明の化合物は、電子輸送能力および陰極からの電子注入性が大きいので、有機EL素子の電子注入層に極めて有効に使用することができる。

【0032】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。発光材料が、正孔輸送性もしくは電子輸送性を有している場合もある。多層型は、〈陽極／正孔注入層／発光層／陰極〉、〈陽極／発光層／電子注入層／陰極〉、〈陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極〉等の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕の化合物は、大きな電子輸送能力を持っているので、発光層と陰極との間の電子注入層の電子注入材料として使用できる。

【0033】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、発光材料、ドーピング材

\*料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。〈陽極／正孔注入層／発光層／陰極〉の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と正孔注入層を分離している。この構造により、正孔注入層から発光層への正孔注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増大することができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が電子輸送性であること、または発光層中に電子注入材料を添加することが望ましい。〈陽極／発光層／電子注入層／陰極〉の順で積層された有機薄膜二層構造の場合、発光層と電子注入層を分離している。この構造により、電子注入層から発光層への電子注入効率が向上して、発光輝度や発光効率を増加させることができる。この場合、発光層に使用される発光材料自身が正孔輸送性であること、または発光層中に正孔注入材料を添加することが望ましい。

【0034】また、有機薄膜三層構造の場合は、発光層、正孔注入層、電子注入層を有し、発光層での正孔と電子の再結合の効率を向上させている。このように、有機EL素子を多層構造にして、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。このような多層構造の素子では、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用できる。また、正孔注入層、発光層、



13

電子注入層は、それぞれ二層以上の層により形成されても良い。正孔注入層が二層以上の場合、陽極に接している層を正孔注入層、その正孔注入層と発光層との間の層を正孔輸送層と呼び、電子注入層が二層以上の場合、陰極に接している層を電子注入層、その電子注入層と発光層との間の層を電子輸送層と呼ぶ例が多い。

【0035】本発明の有機EL素子は、発光層、電子注入層において、必要があれば、一般式〔1〕の化合物に加えて、公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料を使用できる。

【0036】公知の発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセン、ベリレン、フタロベリレン、ナフタロベリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、オキシシン、アミノキノリン、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラ

ン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0037】本発明の電子注入材料を使用した有機EL素子の発光層の発光材料に適した化合物としては、金属錯体化合物、一般式〔2〕～〔4〕で示される化合物があげられる。金属錯体化合物としては、(8-ヒドロキシキノリノナト)リチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)マンガン、ビス(8-ヒドロキシキノリノナト)銅、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリノナト)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)亜鉛、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナ

14

ト)マグネシウム、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナト)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-フェノラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ナフトラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナト)(1-ビフェノラート)ガリウム、ビス(2-[2-ベンゾオキサゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾチアゾリナト]フェノラート)亜鉛、ビス(2-[2-ベンゾトリアゾリナト]フェノラート)亜鉛等があるがこれらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0038】一般式〔2〕で示される化合物のAr<sup>1</sup>としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアリーレン基である。具体的な連結基としては、置換基を有してもよいフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基、トリフェニルアミンの2価残基、N-エチルカルバゾールの2価残基があるがこれらに限定されるものではない。これらの置換基としては、上記の一般式〔1〕で示される化合物のR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>と同様の置換基があげられる。R<sup>9</sup>～R<sup>12</sup>は、R<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>と同様の置換基である。

【0039】以下に、本発明の有機EL素子の発光層に使用される一般式〔2〕の化合物の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0040】

【表2】

15

16

No.	化 学 構 造
1	
2	
3	
4	

【0041】一般式〔3〕で示される化合物の $Ar^2$ としては、窒素原子、酸素原子または硫黄原子を含んでもよいアリーレン基である。具体的な連結基としては、上記 $Ar^1$ と同様の連結基である。これらの連結基の置換基としては、上記一般式〔1〕で示される化合物の $R^1 \sim R^8$ と同様の置換基があげられる。繰り返し単位は、2以上10000以下である。該共役系重合体の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。例示される共役系重合体としては、ポリ(p-フェニレン)、ポリ(p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジベンチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチル-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジオクチル-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルオキシ-m-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジヘキシルチオ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-ジデシルオキシ-p-フェニレンビニレン)ポリ(2-メトキシ-5-ヘキシルオキシ-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2-メトキシ-5-(3'-メチル-ブトキシ)-p-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)、ポリ(3-n-オクチル-2,5-チエニ-

レンビニレン)、ポリ(1,4-ナフタレンビニレン)、ポリ(9,10-アントラセンビニレン)およびそれらの共重合体がある。これらの化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0042】一般式〔4〕で示される化合物の $B^1 \sim B^4$ としては、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基であれば良い。具体的なアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、ピレニル基、ビフェニル基等がある。Gとしては、置換もしくは未置換のアリーレン基であれば良い。具体的なアリーレン基としては、フェニレン基、ナフチレン基、アントラニレン基、ピレニレン基、ビフェニレン基等がある。上記アリール基もしくはアリーレン基の置換基としては、一般式〔1〕で示される化合物の $R^1 \sim R^8$ で記述された置換基が挙げられる。

【0043】以下に、本発明の有機EL素子の発光層に使用される一般式〔4〕の化合物の代表例を具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。これらの化合物は、単独で用いてもよいし、2種類以上を混合してもよい。

【0044】

【表3】

化合物	化学構造
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	

【0045】

化合物	化学構造
A-5	
A-6	
A-7	
A-8	

【0046】

21 化合物	22 化学構造
A-9	
A-10	
A-11	
A-12	

【0047】本発明の有機EL素子に使用できる正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ボルフィリン、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

\*【0048】本発明の有機EL素子に使用する一般式[1]の化合物と併せて使用できる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキソド、オキサジアゾール、チアジアゾール、トリアゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、金属錯体等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。これらの電子注入材料は、一般式[1]の化合物と同一層に使用することもできるが、一般式[1]の化合物により形成される電子注入層と積層して電子注入効果を向上させることもできる。また、正孔注入材料に電子受容材料を、電子注入材

料に電子供与性材料を添加することにより増感させることもできる。

【0049】本発明の一般式〔1〕の化合物は、発光層と陰極との間の少なくとも一層に使用できる。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0050】陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つ金属が適しており、Au、Pt、Ag、Cu、Al等の金属、金属合金、ITO、NESAもしくはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。

【0051】陰極に使用される導電性材料としては、4 eVより小さな仕事関数を持つ金属もしくは金属合金が適している。その材料としては、Al、In、Mg、Li、Ca等の金属、もしくは、Mg/Ag、Li/Al、Mg/In等の合金が挙げられる。陽極および陰極は、必要があれば二層以上で形成されていても良い。陽極および陰極は、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン等の公知の成膜法により作製される。

【0052】有機EL素子では、効率良く発光させるために、陰極もしくは陽極のうち、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが好ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面側の電極の光透過率は10%以上が望ましい。

【0053】基板は機械的、熱的強度を有し透明なものであれば良いが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン、ポリエーテルサルフォン、ポリプロピレン、ポリイミド等の板状もしくはフィルム状のものがあげられる。

【0054】本発明の有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング、プラズマガン法等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。共重合体の場合は、適切な溶剤等に溶解した後に湿式成膜することが好ましい。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5 nmから10  $\mu$ mの範囲が適しているであるが、10 nmから0.2  $\mu$ mの範囲がさらに好ましい。

【0055】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶

媒はいずれでも良い。また、いずれの有機層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用する。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。

【0056】以上のように、本発明の有機EL素子に一般式〔1〕の化合物を用いて、電子の輸送能力および陰極面からの電子の注入効率を向上させ、発光効率と発光輝度を高くできた。また、電子注入効率が高いために非常に安定であり、その結果低い駆動電流で高い発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった寿命も大幅に低下させることができた。

【0057】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき、さらに詳細に説明する。

化合物(1)の合成方法

粉末状の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾオキサゾール2.1 gをエタノール200 ml中に入れ、65℃で攪拌して溶解させる。溶解した後、無水酢酸亜鉛1.0 gを加えて65℃で3時間攪拌し、析出した結晶を濾別、メタノールで洗浄した後に乾燥させて1.9 gの黄白色粉末を得た。元素分析、分子量分析、NMRスペクトル分析の結果、化合物(1)であることを確認した。

化合物(12)の合成方法

粉末状の2-(2-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール2.3 gをエタノール200 ml中に入れ、65℃で攪拌して溶解させる。溶解した後、無水酢酸亜鉛1.0 gを加えて65℃で3時間攪拌し、析出した結晶を濾別、メタノールで洗浄した後に乾燥させて1.8 gの黄色粉末を得た。元素分析、分子量分析、NMRスペクトル分析の結果、化合物(12)であることを確認した。

実施例1

洗浄した表面抵抗値10 ( $\Omega/\square$ )のITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンをテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚40 nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体の膜厚40 nmの発光層を作成し、化合物(1)を真空蒸着して膜厚30 nmの電子注入層を作成

25

し、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで70(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度12,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.6(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

## 【0059】実施例2

電子注入層に化合物(2)を使用する以外は、実施例1と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで60(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度11,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.7(lm/W)の発光が得られた。次に、3(mA/cm<sup>2</sup>)の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

## 【0060】実施例3

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、化合物(5)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度は室温で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで70(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度15,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.8(lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

## 【0061】実施例4

ITO電極付きガラス板とN,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンとの間に、無金属フタロシアニン真空蒸着して、膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例3と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで110(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度14,500(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率1.5(lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

## 【0062】実施例5

26

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドンとを50:1の重量比で真空蒸着して膜厚30nmの発光層を作成し、その上に化合物(12)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで1300(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度135,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率12.7(lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持された。

## 【0063】実施例6

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表2の化合物の(A-8)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(22)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで420(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度32,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率4.1(lm/W)の発光が得られた。次に、3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

## 【0064】実施例7

洗浄した表面抵抗値10(Ω/□)のITO電極付きガラス板上に、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジナフチル-1,1-ビフェニル-4,4'-ジアミンを真空蒸着して膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、表2の化合物の(A-11)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を作成し、その上に化合物(12)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、アルミニウムとリチウムを100:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および電子注入層は $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで2500(c d/m<sup>2</sup>)、最高輝度142,000(c d/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率14.6

27

(1 m/W)の発光が得られた。次に、3 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が15,000時間以上保持された。

#### 【0065】実施例8

発光層の上に、化合物(24)を真空蒸着して膜厚30 nmの電子輸送層を作成し、その上にトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を真空蒸着して膜厚10 nmの電子注入層を作成して、電子注入層を積層する以外は、実施例7と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで2200 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度135,000 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率13.4 (lm/W)の青色発光が得られた。次に、3 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が20,000時間以上保持され、発光寿命が改善された。

#### 【0066】実施例9

ポリ(2,5-ジベンチル-p-フェニレンビニレン)をテトラヒドロフランに溶解させ、スピンコーティングにより膜厚40 nmの発光層を得る以外は実施例7と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで590 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度26,500 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率4.0 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

#### 【0067】実施例10

ITO電極付きガラス板に代えて、洗浄した表面抵抗値15 (Ω/□)のITO電極付きPESフィルム基板を使用する以外は、実施例7と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで2200 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度98,000 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率15.3 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子

28

を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以上の発光輝度が10,000時間以上保持された。

#### 【0068】比較例1

化合物(12)に代えて2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾールを使用する以外は、実施例7と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで230 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度20,500 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率2.2 (lm/W)の発光が得られた。次に、3 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、1100時間で初期輝度の1/2以下の発光輝度まで低下した。

#### 【0069】比較例2

化合物(12)に代えてトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体を使用する以外は、実施例7と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで1100 (cd/m<sup>2</sup>)、最高輝度55,000 (cd/m<sup>2</sup>)、5V印加時での発光効率4.8 (lm/W)の緑色発光が得られた。次に、3 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で、この素子を連続して発光させた寿命試験の結果、初期輝度の1/2以下の発光輝度に2100時間で低下した。

【0070】本発明の有機EL素子は、発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

#### 【0071】

【発明の効果】本発明により、優れた電子輸送能力、陰極からの注入効率が良好な化合物を電子注入層に使用することにより、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、成膜された薄膜中の化合物の凝集が少ないために、素子の劣化を防止して、安定した電子注入特性が得られたためと思われる。

フロントページの続き

(72)発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内



\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention is based on the electron injection ingredient for the organic (electroluminescence EL) components used for the flat-surface light source or a luminescence display and high brightness, and a long lasting light emitting device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Promising \*\* of the application as a large area full color display device with a cheap solid-state luminescence mold is carried out, and, as for the EL element which used the organic substance, many development is performed. Generally EL consists of counterelectrodes of the pair the luminous layer and this whose layer were pinched. When electric field are impressed between two electrodes, luminescence is a phenomenon which emits energy as a light, in case an electron is poured in from a cathode side, an electron hole is poured in from an anode plate side, an electron and an electron hole recombine in a luminous layer and an energy level returns from a conduction band to a valence band.

[0003] Compared with the inorganic EL element, the conventional organic EL device had high driver voltage, and luminescence brightness and its luminous efficiency were also low. Moreover, property degradation is also remarkable and it had not resulted in utilization. In recent years, the organic EL device which carried out the laminating of the thin film containing an organic compound with the high fluorescence quantum efficiency which emits light by the low battery not more than 10V is reported, and the interest is attracted (refer to applied FIJIKUSU Letters, 51 volumes, 913 pages, and 1987). This approach used the metal chelate complex as the fluorescent substance layer, and used the amine compound as the hole injection layer, the laminating was carried out, green luminescence of high brightness has been obtained, under the direct current voltage of 6-7V, brightness is several 100 (cd/m<sup>2</sup>), the maximum luminous efficiency is 1.5 (lm/W), and the engine performance near a practical use field is attained.

[0004] The hole-injection ingredient of the organic layer of an organic EL device has the good hole-injection effectiveness from an anode plate, and it is desirable that it is the ingredient which can convey the poured-in electron hole in the direction of a luminous layer efficiently. For that purpose, ionization potential is small, hole mobility is large, and to excel in stability is demanded. As an electron injection ingredient, the electron injection effectiveness from cathode is good, and it is desirable that it is the ingredient which can convey the poured-in electron in the direction of a luminous layer efficiently. For that purpose, an electron affinity is large, electron mobility is large, and to excel in stability is demanded.

[0005] As a hole-injection ingredient proposed by current An OKISA diazole derivative (U.S. Pat. No. 3,189,447), an oxazole derivative (U.S. Pat. No. 3,257,203), a hydrazone derivative (U.S. Pat. No. 3,717,462 and JP,54-59,143,A --) U.S. Pat. No. 4,150,978 and a thoria reel pyrazoline derivative (U.S. Pat. No. 3,820,989 --) JP,51-93,224,A, JP,55-108,667,A, and an arylamine derivative (U.S. Pat. No. 3,180,730 --) There are U.S. Pat. No. 4,232,103, JP,55-144,250,A, JP,56-119,132,A, a stilbene

derivative (JP,58-190,953,A, JP,59-195,658,A), etc.

[0006] moreover -- as an electron injection ingredient -- an OKISA diazole derivative (JP,2-216791,A) and peri -- non, although there were a derivative (JP,2-289676,A), a perylene derivative (JP,2-189890,A, JP,3-791,A), a Quinacridone derivative (JP,6-330031,A), etc., the electron injection property from the cathode of this organic EL device that carried out electron injection ingredient use to an organic layer was not enough.

[0007] Although luminous efficiency is improved when the organic EL device to current improves a configuration, it does not have still sufficient component life. Especially, the injection efficiency by contact of a cathode metal and an organic layer interface is low, and the thermal resistance of the organic layer in contact with an electrode etc. has been a big problem. Therefore, it is higher luminous efficiency and development of an electron injection ingredient is desired for development of a long lasting organic EL device.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention has the outstanding electronic impregnation capacity and transport capacity, is to offer a durable electron injection ingredient, and aims at offering the high brightness which used this electron injection ingredient further, and a long lasting organic EL device. As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly, electron injection capacity was large, and the organic EL device which used a kind of electron injection [ at least ] ingredient shown by the general formula [1] found out that the life stability in the time of repeat use was also excellent, and resulted in this invention.

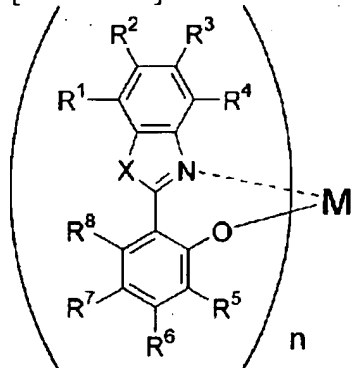
[0009]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is an electron injection ingredient for organic electroluminescent elements shown by the following general formula [1].

General formula [1]

[0010]

[Formula 5]



[0011] X expresses -O-, -S-, -NH-, and -CH2- among [type. R1 -R8 The alkyl group which is not permuted [ the amino group which is not permuted / the alkoxy group which is not permuted / a hydrogen atom, a halogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ] is expressed independently, respectively. M expresses bivalence or a trivalent metal atom, and n expresses 2 or 3.]

[0012] Furthermore, this invention is an organic electroluminescent element whose above-mentioned electronic injection layer is a layer containing the above-mentioned electron injection ingredient for organic electroluminescent elements in the organic electroluminescent element equipped with the organic compound thin film layer which contains a luminous layer and an electronic injection layer in inter-electrode [ of a pair ].

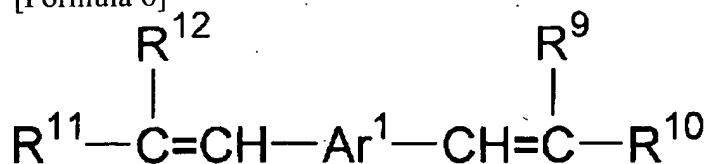
[0013] Furthermore, this invention is the above-mentioned organic electroluminescent element which is the layer in which a luminous layer contains a metal complex compound.

[0014] Furthermore, this invention is the above-mentioned organic electroluminescent element which is the layer in which a luminous layer contains the compound shown by the following general formula [2].

General formula [2]

[0015]

[Formula 6]



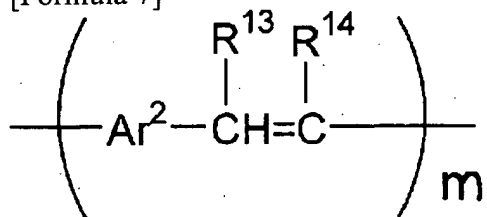
[0016] Ar<sup>1</sup> is the arylene radical which may also contain a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom among [type. R<sup>9</sup>-R<sup>12</sup> express the aryl group which may have independently the nitrogen atom which is not permuted [ the cycloalkyl radical which is not permuted / the alkyl group which is not permuted / a hydrogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ], respectively.]

[0017] Furthermore, this invention is the above-mentioned organic electroluminescent element which is the layer in which a luminous layer contains the compound shown by the following general formula [3].

General formula [3]

[0018]

[Formula 7]



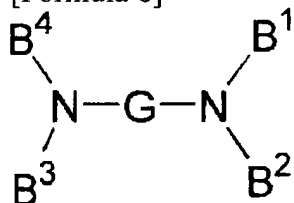
[0019] Ar<sup>2</sup> is the arylene radical which may also contain a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom among [type. R<sup>13</sup>-R<sup>14</sup> express the aryl group which may have independently the nitrogen atom which is not permuted [ the cycloalkyl radical which is not permuted / the alkyl group which is not permuted / a hydrogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ], respectively. m expresses the integer of 2-10000.]

[0020] Furthermore, this invention is the above-mentioned organic electroluminescent element which is the layer in which a luminous layer contains the compound shown by the following general formula [4].

General formula [4]

[0021]

[Formula 8]



[0022] B<sup>1</sup> - B<sup>4</sup> express independently the aryl group of the carbon atomic numbers 6-20 which are not permuted [ a permutation or ] among [type, respectively. G expresses the arylene radical which is not permuted [ a permutation or ].]

[0023] Furthermore, this invention is the above-mentioned organic electroluminescent element which forms a hole injection layer.

[0024]

[Embodiment of the Invention] R<sup>1</sup> -R<sup>8</sup> of the compound shown by the general formula [1] of this invention The alkyl group which is not permuted [ the amino group which is not permuted / the alkoxy group which is not permuted / a hydrogen atom, a halogen atom, a permutation, or /, a permutation, or /, a permutation, or ] is expressed independently, respectively. There are a fluorine, chlorine, a bromine,

and iodine as an example of a halogen atom. As an example of an alkoxy group, there are a methoxy group, an ethoxy radical, a propoxy group, a butoxy radical, etc. As an example of the amino group, there are the amino group, a dimethylamino radical, a diethylamino radical, a diphenylamino radical, a ditolylamino radical, an N-naphthyl-1-phenylamino radical, etc. As an example of an alkyl group, there are a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, sec-butyl, tert-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a stearyl radical, a TORIKURORO methyl group, etc.

[0025] As an example of the substituent which may be added to the radical of the above-mentioned publication The halogen atom of a fluorine, chlorine, a bromine, and iodine, a methyl group, an ethyl group, A propyl group, butyl, sec-butyl, tert-butyl, a pentyl radical, A hexyl group, a heptyl radical, an octyl radical, a stearyl radical, a TORIKURORO methyl group, A trifluoromethyl radical, 2 and 2, 2-trifluoroethyl radical, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propyl group, A 2, 2, 3, 3, and 3-pentafluoro propyl group, 1, 1, 1, 3 and 3, and 3-hexafluoro-2-propyl group, The alkyl group which is not permuted [ permutations, such as 2, 2 3, 3 4 and 4-hexafluoro butyl and 2-methoxy ethyl group, or ], A methoxy group, an n-butoxy radical, a tert-butoxy radical, a TORIKURORO methoxy group, A trifluoroethoxy radical, a pentafluoro propoxy group, 2, 2 and 3, 3-tetrafluoro propoxy group, The alkoxy group which is not permuted [ permutations, such as a 1, 1, 1, 3, 3, and 3-hexafluoro-2-propoxy group and a 6-(perfluoro ethyl) hexyloxy radical, or ], A cyano group, a nitro group, the amino group, a methylamino radical, a diethylamino radical, An ethylamino radical, a diethylamino radical, a dipropylamino radical, a dibutylamino radical, Monochrome, such as a diphenylamino radical, or the JI permutation amino group, the bis(acetoxy methyl) amino group, The bis(acetoxy ethyl) amino group, the bis-acetoxy propyl amino group, The acylamino radicals, such as a bis(acetoxy butyl) amino group, a hydroxyl group, a siloxy radical, There are carbamoyl groups, such as an acyl group, a methyl carbamoyl group, a dimethyl carbamoyl group, an ethyl carbamoyl group, a diethylcarbamoyl radical, a PUROI pill carbamoyl group, a butylcarbamoyl radical, and a phenylcarbamoyl radical, a carboxylic-acid radical, a sulfonic acid group, an imide radical, etc.

[0026] Moreover, in a general formula [1], although a metal atom desirable as M shows beryllium, zinc, cadmium, magnesium, calcium, cobalt, nickel, iron, copper, strontium, a scandium, aluminum, a gallium, or an indium, it is not restricted to these. n changes with valences of a metal atom and, in the case of a divalent metal, in the case of 2 and a trivalent metal, is 3.

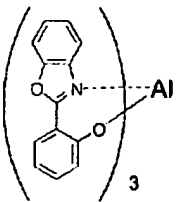
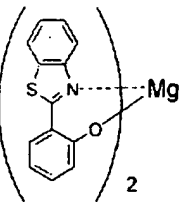
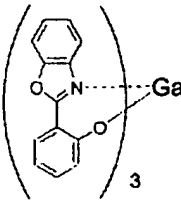
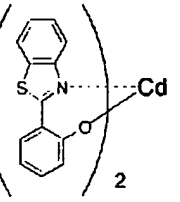
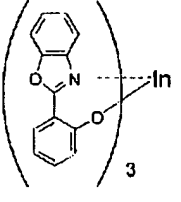
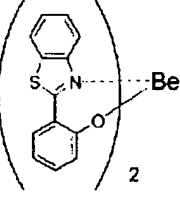
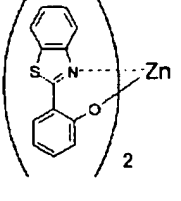
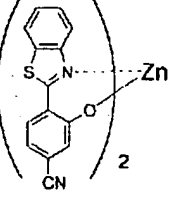
[0027] Although the example of representation of the compound of the general formula [1] used for below by the electronic injection layer of the organic EL device of this invention is illustrated concretely, this invention is not limited to the following examples of representation.

[0028]

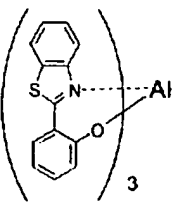
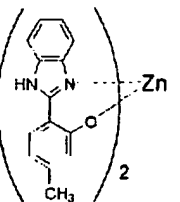
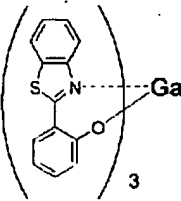
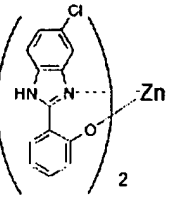
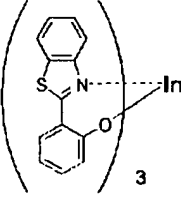
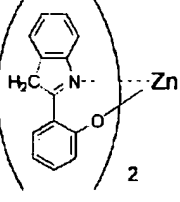
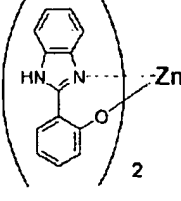
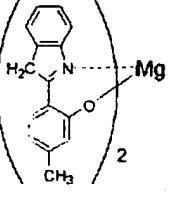
[Table 1]

No.	化学構造	No.	化学構造
1		5	
2		6	
3		7	
4		8	

[0029]

No.	化学構造	No.	化学構造
9		13	
10		14	
11		15	
12		16	

[0030]

No.	化学構造	No.	化学構造
1 7		2 1	
1 8		2 2	
1 9		2 3	
2 0		2 4	

[0031] The compound shown by the general formula [1] of this invention may be independently used within the same layer, or it may mix and it may be used. Moreover, if there is need, even if it will use it, mixing with other electron holes or an electron injectional compound, it does not interfere. Since electronic transport capacity and the electron injection nature from cathode are large, the compound of this invention can be used very effective in the electronic injection layer of an organic EL device.

[0032] An organic EL device is a component in which one layer or a multilayer organic thin film was formed between an anode plate and cathode. In the case of the mold, the luminous layer is further prepared between an anode plate and cathode. A luminous layer contains luminescent material, and in order to make the electron poured in from the electron hole or cathode which was poured in from the anode plate in addition to it convey to luminescent material, it may contain a hole-injection ingredient or an electron injection ingredient. Luminescent material may have electron hole transportability or electronic transportability. A multilayer mold has the organic EL device which carried out the laminating with multilayer (anode plate / hole injection layer / luminous layer / electronic injection layer / cathode) configurations, such as (an anode plate / hole injection layer / luminous layer / cathode), and (an anode plate / luminous layer / electronic injection layer / cathode). Since it has big electronic transport capacity, the compound of a general formula [1] can be used as an electron injection ingredient of the electronic injection layer between a luminous layer and cathode.

[0033] If there is need, in addition to the compound of the general formula [1] of this invention, luminescent material, a doping ingredient, a hole-injection ingredient, and an electron injection ingredient can also be used for a luminous layer. In the case of the organic thin film two-layer structure by which the laminating was carried out in the order of (an anode plate / hole injection layer / luminous

layer / cathode), the luminous layer and the hole injection layer are separated. According to this structure, the hole-injection effectiveness from a hole injection layer to a luminous layer can improve, and luminescence brightness and luminous efficiency can be increased. In this case, it is desirable that the luminescent material itself used for a luminous layer is electronic transportability or to add an electron injection ingredient in a luminous layer. In the case of the organic thin film two-layer structure by which the laminating was carried out in the order of (an anode plate / luminous layer / electronic injection layer / cathode), the luminous layer and the electronic injection layer are separated. The electron injection effectiveness from an electronic injection layer to a luminous layer can improve, and luminescence brightness and luminous efficiency can be made to increase according to this structure. In this case, it is desirable that the luminescent material itself used for a luminous layer is electron hole transportability or to add a hole-injection ingredient in a luminous layer.

[0034] Moreover, in the case of organic thin film 3 layer structure, it has a luminous layer, a hole injection layer, and an electronic injection layer, and it is raising the effectiveness of the electron hole in a luminous layer, and electronic recombination. Thus, an organic EL device can be made into multilayer structure, and the fall of the brightness by quenching or a life can be prevented. With the component of such multilayer structure, if there is need, it can be used combining luminescent material, a doping ingredient, and the hole-injection ingredient and electron injection ingredient that performs carrier transportation. Moreover, a hole injection layer, a luminous layer, and an electronic injection layer may be formed of the layer more than a bilayer, respectively. There are many examples which call the layer between an electronic injection layer, and its electronic injection layer and luminous layer an electronic transportation layer for the layer which is [ layer / between a hole injection layer, and its hole injection layer and luminous layer ] in contact with cathode in the layer which is in contact with the anode plate when a hole injection layer is more than a bilayer when an electron hole transportation layer, and a call and an electronic injection layer are more than bilayers.

[0035] In a luminous layer and an electronic injection layer, if the organic EL device of this invention has the need, in addition to the compound of a general formula [1], a well-known luminescent material, a doping ingredient, a hole-injection ingredient, and an electron injection ingredient can be used for it.

[0036] As a well-known luminescent material or a doping ingredient An anthracene, naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, tetracene, Coronene, a chrysene, a fluorescein, perylene, phtalo perylene, Non [ naphthalo perylene and peri non, / phtalo peri non, / naphthalo peri ] A diphenyl butadiene, a tetraphenyl butadiene, a coumarin, OKISA diazole, Aldazine, bis-benzoKISAZORIN, bis-styryl, pyrazine, a cyclopentadiene, Although there are those derivatives, such as an oxine, an amino quinoline, an imine, diphenylethylene, a vinyl anthracene, a diamino carbazole, a pyran, thiopyran, poly methine, merocyanine, an imidazole chelation oxy-NOIDO compound, Quinacridone, and rubrene It is not limited to these.

[0037] As a compound suitable for the luminescent material of the luminous layer of the organic EL device which used the electron injection ingredient of this invention, a metal complex compound and the compound shown by general formula [2] - [4] are raised. As a metal complex compound, a lithium (8-hydroxy kino RINONATO), Bis(8-hydroxy kino RINONATO) zinc, bis(8-hydroxy kino RINONATO) manganese, Bis(8-hydroxy kino RINONATO) copper, tris (8-hydroxy kino RINONATO) aluminum, A tris (8-hydroxy kino RINONATO) gallium, bis(10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) beryllium, Bis(10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) zinc, bis(10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) magnesium, Tris (10-hydroxy [benzoh] kino RINATO) aluminum, A bis(2-methyl-8-kino RINATO) chloro gallium, a bis(2-methyl-8-kino RINATO) (o-cresolate) gallium, Bis(2-methyl-8-kino RINATO) (1-phenolate) aluminum, A bis(2-methyl-8-kino RINATO) (1-phenolate) gallium, Bis(2-methyl-8-kino RINATO) (1-naphth RATO) aluminum, A bis(2-methyl-8-kino RINATO) (1-naphth RATO) gallium, A bis(2-methyl-8-kino RINATO) (1-BIFENORATO) gallium, Although there are bis(2-[2-benzoKISAZORINATO] phenolate) zinc, bis(2-[2-benzothia ZORINATO] phenolate) zinc, bis(2-[2-benzothoria ZORINATO] phenolate) zinc, etc., it is not limited to these. These compounds may be used independently and may mix two or more kinds.

[0038] Ar1 of the compound shown by the general formula [2] If it carries out, it is the arylene radical

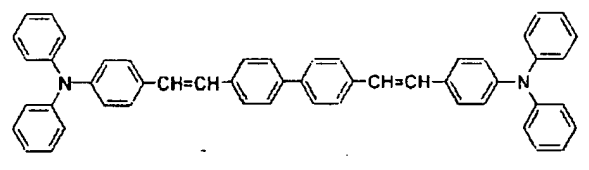
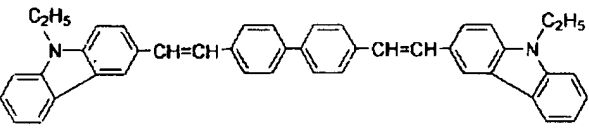
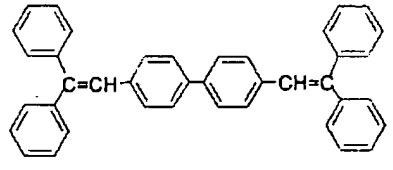
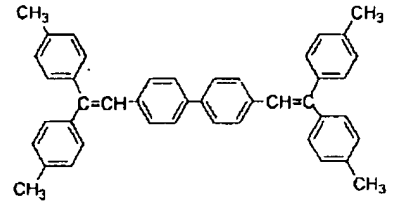


which may also contain a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom. Although there are the phenylene group which may have a substituent, a naphthylene radical, a biphenylene radical, an anthra NIREN radical, a pyrenylene radical, a thio phenylene group, divalent residue of a triphenylamine, and divalent residue of N-ethyl carbazole as a concrete connection radical and it is, it is not limited to these. As these substituents, it is R1 -R8 of the compound shown by the above-mentioned general formula [1]. The same substituent is raised. R9 -R12 are R1 -R8. It is the same substituent.

[0039] Although the example of representation of the compound of the general formula [2] used for below by the luminous layer of the organic EL device of this invention is illustrated concretely, it is not limited to the following examples of representation. These compounds may be used independently and may mix two or more kinds.

[0040]

[Table 2]

No.	化 学 構 造
1	
2	
3	
4	

[0041] Ar2 of the compound shown by the general formula [3] If it carries out, it is the arylene radical which may also contain a nitrogen atom, an oxygen atom, or a sulfur atom. As a concrete connection radical, it is the above Ar1. It is the same connection radical. As a substituent of these connection radicals, it is R1 -R8 of the compound shown by the above-mentioned general formula [1]. The same substituent is raised. A repeat unit is 10000 or less [ 2 or more ]. Although the example of representation of this conjugated-system polymer is illustrated concretely, it is not limited to the following examples of representation. As a conjugated-system polymer illustrated, Pori (p-phenylene), Pori (p-phenylenevinylene), Pori (2, 5-dipentyl-p-phenylenevinylene), Pori (2, 5-dipentyl-m-phenylenevinylene), Pori (2, 5-dioctyl-p-phenylenevinylene), Pori (2, 5-dihexyl oxy--p-

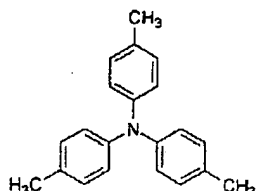
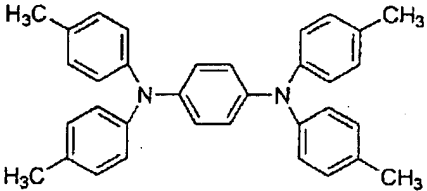
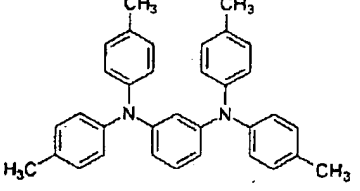
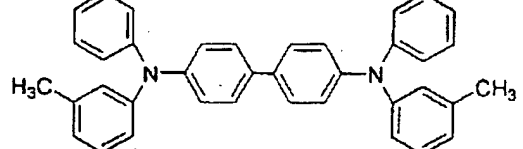
phenylenevinylene), Pori (2, 5-dihexyl oxy--m-phenylenevinylene), Pori (2, 5-dihexyl thio-p-phenylenevinylene), Pori (2, 5-JIDESHIRU oxy--p-phenylenevinylene) Pori (2-methoxy-5-hexyloxy-p-phenylenevinylene), Pori (2-methoxy-5-(3'-methyl-butoxy)-p-phenylenevinylene --) Pori (2, 5-thienylene vinylene), Pori (the 3-n-octyl -2, 5-thienylene vinylene), Pori (1, 4-naphthalene vinylene), Pori (9, 10-anthracene vinylene), and those copolymers exist. These compounds may be used independently and may mix two or more kinds.

[0042] B1 of the compound shown by the general formula [4] - B4 If it carries out, what is necessary is just the aryl group of the carbon atomic numbers 6-20 which are not permuted [ a permutation or ]. As a concrete aryl group, there are a phenyl group, a naphthyl group, an anthranil, a pyrenyl radical, a biphenyl radical, etc. As G, what is necessary is just the arylene radical which is not permuted [ a permutation or ]. As a concrete arylene radical, there are a phenylene group, a naphthylene radical, an anthra NIREN radical, a pyrenylene radical, a biphenylene radical, etc. As a substituent of the above-mentioned aryl group or an arylene radical, it is R1 -R8 of the compound shown by the general formula [1]. The described substituent is mentioned.

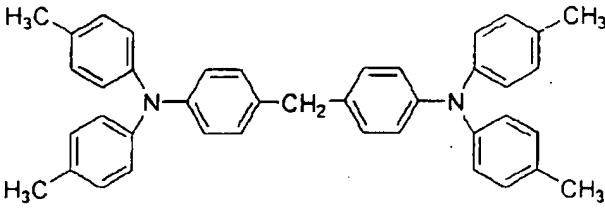
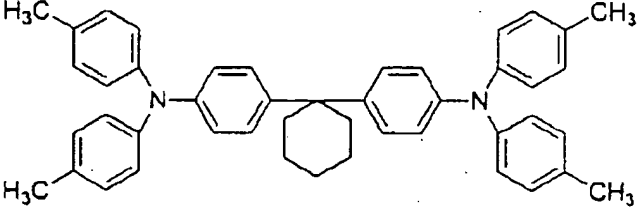
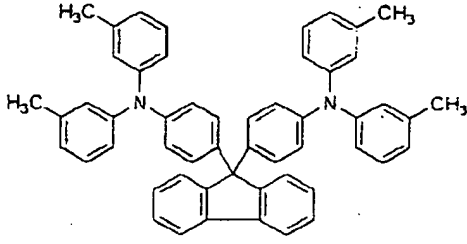
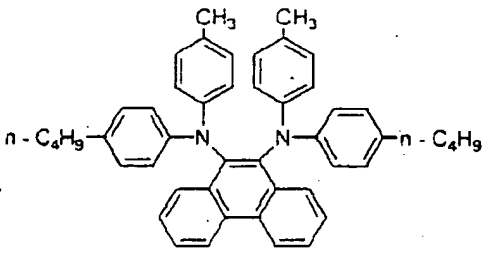
[0043] Although the example of representation of the compound of the general formula [4] used for below by the luminous layer of the organic EL device of this invention is illustrated concretely, it is not limited to the following examples of representation. These compounds may be used independently and may mix two or more kinds.

[0044]

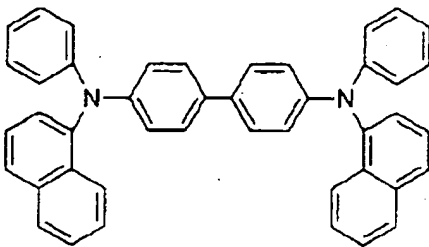
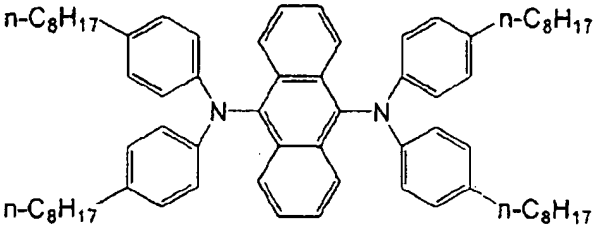
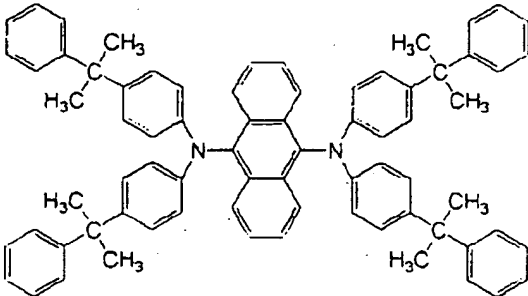
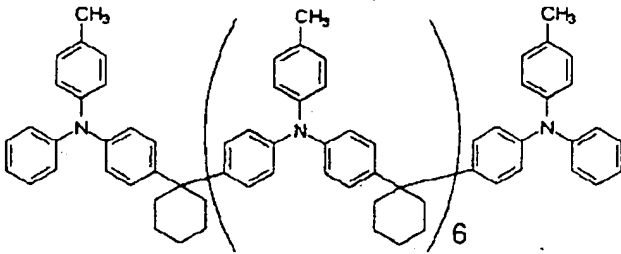
[Table 3]

化合物	化学構造
A - 1	
A - 2	
A - 3	
A - 4	

[0045]

化合物	化学構造
A - 5	
A - 6	
A - 7	
A - 8	

[0046]

化合物	化学構造
A - 9	
A - 10	
A - 11	
A - 12	

[0047] The compound which has the capacity to convey an electron hole, as a hole-injection ingredient which can be used for the organic EL device of this invention, has the hole-injection effectiveness which was excellent to a luminous layer or luminescent material, and prevented migration into the electronic injection layer or electronic transportation ingredient of an exciton generated by the luminous layer, and was excellent in thin film organization potency is mentioned. Specifically A phthalocyanine, naphthalocyanine, a porphyrin, OKISA diazole, Triazole, an imidazole, imidazolone, imidazole thione, Pyrazoline, a pyrazolone, a tetrahydro imidazole, oxazole, OKISA diazole, a hydrazone, an acyl hydrazone, the poly aryl alkane, a stilbene, a butadiene, a benzidine mold triphenylamine, a styryl amine mold triphenylamine, a diamine mold triphenylamine, etc., Although there are polymeric materials, such as those derivatives and a polyvinyl carbazole, polysilane, and a conductive polymer, etc., it is not limited to these.

[0048] The compound which has the capacity to convey an electron, as an electron injection ingredient

which can be used combining with the compound of the general formula [1] used for the organic EL device of this invention, has the electron injection effectiveness which was excellent to a luminous layer or luminescent material, and prevented migration into the hole injection layer or electron hole transportation ingredient of an exciton generated by the luminous layer, and was excellent in thin film organization potency is mentioned. for example, full -- me -- non, although there are anthra quinodimethan, diphenylquinone, thiopyran dioxide, OKISA diazole, thiadiazole, triazole, perylene tetracarboxylic acid, deflection ORENIRIDEN methane, anthra quinodimethan, an anthrone, metal complexes, etc. and those derivatives, it is not limited to these. Although these electron injection ingredients can also be used for the same layer as the compound of a general formula [1], the laminating of them can be carried out to the electronic injection layer formed with the compound of a general formula [1], and they can also raise the electron injection effectiveness. Moreover, sensitization can be carried out by adding an electronic acceptance ingredient into a hole-injection ingredient, and adding an electron-donative ingredient into an electron injection ingredient.

[0049] the compound of the general formula [1] of this invention is further boiled between a luminous layer and cathode at least, and can be used. Moreover, it is also possible to prepare a protective layer on the surface of a component, or to enclose a silicone oil etc., and to protect the whole component for the improvement of stability to the temperature of the organic EL device obtained by this invention, humidity, an ambient atmosphere, etc.

[0050] The metal which has a bigger work function than 4eV as a conductive ingredient used for an anode plate is suitable, and organic conductive resin, such as a metal, a metal alloy, ITO, NESA or the poly thiophenes, such as Au, Pt, Ag, Cu, and aluminum, and polypyrrole, is used.

[0051] The metal or metal alloy which has a work function smaller than 4eV as a conductive ingredient used for cathode is suitable. As the ingredient, alloys, such as metals, such as aluminum, In, Mg, Li, and calcium, or Mg/Ag, Li/aluminum, and Mg/In, are mentioned. As long as an anode plate and cathode have the need, they may be formed above the bilayer. An anode plate and cathode are produced by the well-known forming-membranes methods, such as vacuum evaporatio, sputtering, ion plating, and a plasma gun.

[0052] In order to make light emit efficiently in an organic EL device, as for at least one side, it is desirable among cathode or an anode plate to make it transparence enough in the luminescence wavelength field of a component. Moreover, the transparent thing of a substrate is desirable. The above-mentioned conductive ingredient is used for a transparent electrode, and it sets it up so that predetermined translucency may secure by approaches, such as vacuum evaporatio, sputtering, and the ion plating method. 10% or more of the light transmittance of the electrode by the side of a luminescence side is desirable.

[0053] Although a substrate has mechanical and thermal reinforcement and should be just transparent, if it illustrates, the thing of the shape of tabular [ of a glass substrate, polyethylene, a polyether ape phon, polypropylene, polyimide etc. ] or a film will be raised.

[0054] Formation of each class of the organic EL device of this invention can apply which approach of the wet forming-membranes methods, such as the dry type forming-membranes methods, such as vacuum deposition, sputtering, ion plating, and a plasma gun method, and spin coating, dipping. In the case of a copolymer, after dissolving in a suitable solvent etc., it is desirable to carry out wet membrane formation. Although especially thickness is not limited, it needs to set each class as suitable thickness. If thickness is too thick, in order to obtain a fixed optical output, big applied voltage will be needed and effectiveness will worsen. If thickness is too thin, even if a pinhole etc. will occur and it will impress electric field, sufficient luminescence brightness is not obtained. as for the usual thickness, the range of 10 micrometers is suitable from 5nm -- although it comes out, the range of 0.2 micrometers is still more desirable from 10nm.

[0055] Although the ingredient which forms each class is dissolved or distributed to solvents, such as chloroform, a tetrahydrofuran, and dioxane, in the case of the wet forming-membranes method and a thin film is formed, any are sufficient as the solvent. Moreover, also in which organic layer, suitable resin and a suitable additive are used on a membrane formation disposition for pinhole prevention of the

film etc. As such resin, conductive resin, such as photoconductivity resin, such as insulating resin, such as polystyrene, a polycarbonate, polyarylate, polyester, a polyamide, urethane, polysulfone, polymethylmethacrylate, and polymethyl acrylate, Polly N-vinylcarbazole, and polysilane, the poly thiophene, and polypyrrole, can be mentioned.

[0056] As mentioned above, the compound of a general formula [1] was used for the organic EL device of this invention, the injection efficiency of the electron from electronic transport capacity and an electronic cathode side was raised, and luminous efficiency and luminescence brightness were able to be made high. Moreover, since it was very stable since electron injection effectiveness is high, and high luminescence brightness was obtained with a low drive current as a result, the life which was a big problem to the former was also able to be reduced sharply.

[0057] The organic EL device of this invention can consider application as a flat-panel display and flat-surface illuminants, such as a flat TV, to the light source of the light source of a copying machine, a printer, etc., a liquid crystal display, instruments, etc., the plotting board, a beacon light, etc., and the industrial value is very large.

[0058]

[Example] Hereafter, this invention is further explained to a detail based on an example.

2-(2-hydroxyphenyl) benzooxazole 2.1g of the shape of synthetic approach powder of a compound (1) -- ethanol 200ml -- it puts into inside and is made to stir and dissolve at 65 degrees C After dissolving, 1.0g of acetic-anhydride zinc was added, after the methanol washed the crystal which stirred for 3 hours and deposited at 65 degrees C the \*\* exception, it was made to dry, and the yellowish-white color powder end of 1.9g was obtained. It checked that it was a compound (1) as a result of elemental analysis, molecular weight analysis, and an NMR analysis of a spectrum.

2-(2-hydroxyphenyl) benzothiazole 2.3g of the shape of synthetic approach powder of a compound (12) -- ethanol 200ml -- it puts into inside and is made to stir and dissolve at 65 degrees C After dissolving, 1.0g of acetic-anhydride zinc was added, after the methanol washed the crystal which stirred for 3 hours and deposited at 65 degrees C the \*\* exception, it was made to dry, and 1.8g yellow powder was obtained. It checked that it was a compound (12) as a result of elemental analysis, molecular weight analysis, and an NMR analysis of a spectrum.

On the glass plate with an ITO electrode of the surface-electrical-resistance value 10 ( $\Omega/\square$ ) washed example 1, they are N, N'-(4-methylphenyl)-N, and N'-(4-n-buthylphenyl)- A phenanthrene -9 and 10-diamine were dissolved in the tetrahydrofuran, and the hole injection layer of 40nm of thickness was obtained by spin coating. Subsequently, the luminous layer of 40nm of thickness of a tris (8-hydroxyquinoline) aluminum complex was created, vacuum deposition of the compound (1) was carried out, the electronic injection layer of 30nm of thickness was created, the electrode of 100nm of thickness was formed with the alloy which mixed silver with magnesium by 10:1, and the organic EL device was obtained. The luminous layer and the electronic injection layer vapor-deposited substrate temperature at the room temperature in the vacuum of  $10^{-6}$ Torr. As for this component, luminescence of 70 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), the highest brightness 12,000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), and the luminous efficiency 1.6 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 10,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with the current density of 3 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

[0059] The organic EL device was produced by the same approach as an example 1 except using a compound (2) for example 2 electronic injection layer. As for this component, luminescence of 60 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), the highest brightness 11,000 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ ), and the luminous efficiency 1.7 ( $\text{lm}/\text{W}$ ) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 10,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with the current density of 3 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ).

[0060] the glass plate top with an ITO electrode of the surface-electrical-resistance value 10 ( $\Omega/\square$ ) washed example 3 -- N and N' - diphenyl-N and N' - dinaphthyl -1, the 1-biphenyl -4, and 4' -- vacuum deposition of the - diamine was carried out, and the hole injection layer of 40nm of thickness was obtained. Subsequently, vacuum deposition of the tris (8-hydroxyquinoline) aluminum complex was

carried out, the luminous layer of 40nm of thickness was created, vacuum deposition of the compound (5) was carried out, the electronic injection layer of 30nm of thickness was created, the electrode of 100nm of thickness was formed with the alloy which mixed silver with magnesium by 10:1, and the organic EL device was obtained. The hole injection layer, the luminous layer, and the electronic injection layer vapor-deposited substrate temperature at the room temperature in the vacuum of 10-6Torr. As for this component, luminescence of 70 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 15,000 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 1.8 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 10,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0061] a glass plate with an example 4ITO electrode, N, and N' - diphenyl-N and N' - dinaphthyl -1, the 1-biphenyl -4, and 4' -- the organic EL device was produced by the same approach as an example 3 except carrying out vacuum deposition of the non-metal phthalocyanine, and forming the hole injection layer of 5nm of thickness between - diamines. As for this component, luminescence of 110 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 14,500 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 1.5 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 20,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0062] the glass plate top with an ITO electrode of the surface-electrical-resistance value 10 (ohm/sq) washed example 5 -- N and N' - diphenyl-N and N' - dinaphthyl -1, the 1-biphenyl -4, and 4' -- vacuum deposition of the - diamine was carried out, and the hole injection layer of 40nm of thickness was obtained. Subsequently, vacuum deposition of a tris (8-hydroxyquinoline) aluminum complex and Quinacridone was carried out by the weight ratio of 50:1, the luminous layer of 30nm of thickness was created, vacuum deposition of the compound (12) was carried out on it, the electronic injection layer of 30nm of thickness was created, the electrode of 100nm of thickness was formed with the alloy which mixed aluminum and a lithium by 100:1, and the organic EL device was obtained. The hole injection layer, the luminous layer, and the electronic injection layer were vapor-deposited under the conditions of a substrate temperature room temperature in the vacuum of 10-6Torr. As for this component, luminescence of 1300 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 135,000 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 12.7 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 20,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0063] the glass plate top with an ITO electrode of the surface-electrical-resistance value 10 (ohm/sq) washed example 6 -- N and N' - diphenyl-N and N' - dinaphthyl -1, the 1-biphenyl -4, and 4' -- vacuum deposition of the - diamine was carried out, and the hole injection layer of 40nm of thickness was obtained. Subsequently, vacuum deposition of (A-8) of the compound of Table 2 was carried out, the luminous layer of 40nm of thickness was created, vacuum deposition of the compound (22) was carried out on it, the electronic injection layer of 30nm of thickness was created, the electrode of 100nm of thickness was formed with the alloy which mixed aluminum and a lithium by 100:1, and the organic EL device was obtained. The hole injection layer, the luminous layer, and the electronic injection layer were vapor-deposited under the conditions of a substrate temperature room temperature in the vacuum of 10-6Torr. As for this component, luminescence of 420 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 32,000 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 4.1 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 10,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0064] the glass plate top with an ITO electrode of the surface-electrical-resistance value 10 (ohm/sq) washed example 7 -- N and N' - diphenyl-N and N' - dinaphthyl -1, the 1-biphenyl -4, and 4' -- vacuum deposition of the - diamine was carried out, and the hole injection layer of 40nm of thickness was obtained. Subsequently, vacuum deposition of (A-11) of the compound of Table 2 was carried out, the luminous layer of 40nm of thickness was created, vacuum deposition of the compound (12) was carried

out on it, the electronic injection layer of 30nm of thickness was created, the electrode of 100nm of thickness was formed with the alloy which mixed aluminum and a lithium by 100:1, and the organic EL device was obtained. The hole injection layer, the luminous layer, and the electronic injection layer were vapor-deposited under the conditions of a substrate temperature room temperature in the vacuum of 10-6Torr. As for this component, luminescence of 2500 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 142,000 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 14.6 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 15,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0065] Vacuum deposition of the compound (24) was carried out on example 8 luminous layer, the electronic transportation layer of 30nm of thickness was created, vacuum deposition of the tris (8-hydroxyquinoline) aluminum complex was carried out on it, the electronic injection layer of 10nm of thickness was created, and the organic EL device was produced by the same approach as an example 7 except carrying out the laminating of the electronic injection layer. As for this component, blue luminescence of 2200 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 135,000 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 13.4 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> With current density, as a result of life test which made this component emit light continuously, 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 20,000 hours or more, and the luminescence life has been improved.

[0066] Example 9 Pori (2, 5-dipentyl-p-phenylenevinylene) was dissolved in the tetrahydrofuran, and the organic EL device was produced by the same approach as an example 7 except obtaining the luminous layer of 40nm of thickness by spin coating. As for this component, luminescence of 590 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 26,500 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 4.0 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 10,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0067] The organic EL device was produced by the same approach as an example 7 except replacing with a glass plate with an example 10ITO electrode, and using the PES film substrate with an ITO electrode of the washed surface-electrical-resistance value 15 (ohm/sq). As for this component, luminescence of 2200 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 98,000 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 15.3 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> 1/2 or more luminescence brightness of initial brightness was held for 10,000 hours or more as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0068] example of comparison 1 compound (12) -- replacing with -- 2-(4'-tert-buthylphenyl)-5-(4"-biphenyl)- the organic EL device was produced by the same approach as an example 7 except using 1, 3, and 4-OKISA diazole. As for this component, luminescence of 230 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 20,500 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 2.2 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> It fell to 1/2 or less luminescence brightness of initial brightness in 1100 hours as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0069] The organic EL device was produced by the same approach as an example 7 except replacing with example of comparison 2 compound (12), and using a tris (8-hydroxyquinoline) aluminum complex. As for this component, green luminescence of 1100 (cd/m<sup>2</sup>), the highest brightness 55,000 (cd/m<sup>2</sup>), and the luminous efficiency 4.8 (lm/W) in the time of 5V impression was obtained by direct-current-voltage 5V. Next, 3 mA/cm<sup>2</sup> It fell to 1/2 or less luminescence brightness of initial brightness in 2100 hours as a result of life test which made this component emit light continuously with current density.

[0070] The organic EL device of this invention attains improvement in luminous efficiency and luminescence brightness, and reinforcement, and does not limit the component production approaches used collectively, such as luminescent material, a doping ingredient, a hole-injection ingredient, an electron injection ingredient, a sensitizer, resin, and an electrode material.



[0071]

[Effect of the Invention] By this invention, when the outstanding electronic transport capacity and the injection efficiency from cathode used a good compound for an electronic injection layer, compared with the former, it is high luminous efficiency and high brightness, and the long lasting organic EL device was able to be obtained. Since the electron injection property which prevented degradation of a component and was stabilized since there was little condensation of the compound in the formed thin film was acquired, this is considered.

---

[Translation done.]